

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-076822

(43)Date of publication of application : 02.04.1991

---

(51)Int.Cl. D01F 9/22  
D01F 6/18  
D01F 6/38

---

(21)Application number : 02-061488 (71)Applicant : TORAY IND INC  
(22)Date of filing : 13.03.1990 (72)Inventor : MATSUHISA YOJI  
WASHIYAMA MASAYOSHI  
HIRAMATSU TORU

---

(30)Priority

Priority number : 64 67153 Priority date : 17.03.1989 Priority country : JP  
01116602 09.05.1989

JP

---

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC FIBER PROVIDED WITH FLAME RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain at low cost in high productivity a high-strength, heat-resistant fiber with excellent mechanical properties by providing an acrylic precursor with flame resistance under a pressurized state.

CONSTITUTION: The objective fiber can be obtained by providing an acrylic precursor with flame resistance at 200-300°C under a pressurized state (pref. at a pressure of 0.5-50kg/cm<sup>2</sup>-G).

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 特開平3-76822(2)

できる。

すなわち、本発明方法において、原料繊維であるアクリル繊維（プリカーサー）を構成するアクリル系重合体としては、好ましくは85モル%以上のアクリロニトリルと15モル%以下の共重合可能なビニル系モノマとの共重合体を挙げることができる。

この場合のビニル系モノマには、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および低級アルキルエステル類、アクリルアミドおよびその誘導体、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸およびそれらの塩類またはアルキルエステル類などがある。

重合法については、従来公知の溶液重合、懸濁重合、乳化重合などを適用することができる。また、紡糸方法には、湿式紡糸法、乾式紡糸法などを採用できるが、機械的性状の高い耐炭化繊維を得るためには、緻密性の高いプリカーサーを造ることが望ましく、就中緻密性の高いプリカーサー

ーが得られる乾式紡糸法が好ましい。

緻密性としては、タウリング法による $\Delta L$ の値が好ましくは40以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下の緻密なプリカーサーがよい。コード織着による $\Delta L$ の値が40以下の緻密なプリカーサーを得るための手段としては、紡糸原液ポリマーの高濃度化、紡糸原液および凝固浴の低温化および凝固時の低張力化により凝固糸の膨潤度を低く抑え、かつ浴延伸時の延伸段数、延伸倍率および延伸温度の最適化により浴延伸糸の膨潤度を低く抑えることが有効である。

プリカーサーの単繊維デニールとしては好ましくは2.0d以下、より好ましくは1.0d以下の細デニールが物性上有利である。

かかるプリカーサーを、加圧された200～300℃の雰囲気中で加熱し、耐炭化処理を行なう。

処理方式としては、バッチ処理および連続処理のいずれでも良いが、生産性の面から連続処理が好ましい。

加圧する圧力としては、好ましくは0.05～

100kg/cm<sup>2</sup>-f、より好ましくは0.5～50kg/cm<sup>2</sup>-f程度である。圧力が高いほど耐炭化時間を短縮する効果が大いだが、加圧空気の予備加熱あるいはシールが難しいなどの問題がある。特に100kg/cm<sup>2</sup>-fを越えると連続処理のためのシールが難しいといった問題がある。

このような加圧下での耐炭化により常圧での耐炭化に比べて耐炭化時間を1/2から1/20程度まで短縮することが可能になる。

また、耐炭化の進行とともに圧力を変化させることもでき、徐々に加圧度を上げたり、常圧あるいは減圧での耐炭化と組み合わせることもできる。

加熱雰囲気としては、空気、酸素、二酸化窒素、塩化水素など従来公知の酸化性雰囲気を採用できるが、前半あるいは後半といった一部を窒素などの不活性雰囲気で行なうこともできる。

また、加熱時に定長に対して5%以内の収縮あるいは0～50%程度の延伸処理を行なうことが物性向上のために好ましい。

耐炭化の進行度としては、密度が好ましくは

1.25g/cm<sup>3</sup>以上、より好ましくは1.30g/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは1.35g/cm<sup>3</sup>以上になるまで加熱するのがよい。なお、耐炭化の前半あるいは後半といった耐炭化の一部を常圧下で行ない、加圧下での耐炭化と組み合わせることもできる。

また、耐炭化炉方式としては、オープン耐炭化炉、ホットローラー接触耐炭化炉あるいは真空耐炭化炉などを適用することができ、プリカーサーに応じて選択することが好ましい。

得られた耐炭化繊維はそのまま耐熱性繊維として、防火服、断熱材などに使用することができる。またこの耐炭化繊維をさらに不活性雰囲気中で炭化することによって、機械的性状に優れた炭素繊維が得られる。

炭化速度については1000℃以上、好ましくは1200～1700℃に設定することが引張強度を高める上で有効である。その際の昇温速度としては、350～450℃の温度領域での昇温速度を300℃/分以下、好ましくは200℃/分

## 特開平3-76822(2)

以下とすることが物性上好ましい。また、350～450℃の温度領域において2%以上の延伸を行なうことも物性を向上させる上で有効である。

得られた炭素繊維はさらに2000℃以上の不活性雰囲気中で加熱することによって、機械的性質の高い炭素化繊維を得ることができる。

## 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

なお、本例中におけるヨウ素吸着法による $\Delta L$ および樹脂含浸ストランド物性は、それぞれ以下の方法により求めた値である。

ヨウ素吸着法による $\Delta L$

繊維長さ5～7cmの乾燥試料を約0.5g精秤し、200mlの共栓付き三角フラスコに盛り、これにヨウ素溶液(1:51g, 1,4-ジクロロフェノール10g, 酢酸90gおよびヨウ化カリウム100gを秤量し、1lのノスフラスコに移して水で溶かして定容とする)100mlを加えて、80℃で50分間煮沸しながら吸着処理を行なう。

ヨウ素を吸着した試料を流水中で30分間水洗した後、真空脱水(2000rpm×1分)してすばやく風乾する。この試料を調湿した後、ハンター型色度計【カラーマシ(株)製、CM-15型】で明度(L値)を測定する(L<sub>1</sub>)。

一方、ヨウ素の吸着処理を行わない対応の試料を調湿し、同様に前記ハンター型色度計で明度(L<sub>2</sub>)を測定し、L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>により明度差 $\Delta L$ を求めた。

樹脂含浸ストランド物性

・ペークライト®ERL-4221/三フッ化ホウ素モノエチルアミン(BP・MEA)/アセトン=100/3/4部を炭素繊維に含浸し、得られた樹脂含浸ストランドを130℃で30分間加熱して硬化させ、JIS-R-7601に規定する樹脂含浸ストランド試験法に従って測定した値である。

## 実施例1

アクリロニトリル(AN)99.0モル%とメタクリル酸1.0モル%からなる共重合体を用い

た。

なお、得られた耐炭化繊維をさらに引き続いて最高温度1400℃の窒素雰囲気中で炭化して炭素繊維を得た。その際の350～450℃の温度領域での昇温速度は300℃/分であった。また350～450℃の温度領域での延伸率は8%であった。得られた炭素繊維は樹脂含浸ストランド物性が強度640kg/cm<sup>2</sup>、弾性率28t/cm<sup>2</sup>と非常に高いものであった。

## 比較例1

実施例1において、240～260℃の空気中での耐炭化圧力を常圧(0kg/cm<sup>2</sup>-G)として、延伸比1.0で連続的に加熱し、密度が1.35g/cm<sup>3</sup>の耐炭化繊維に転換した。所要耐炭化時間は60分であった。すなわち10kg/cm<sup>2</sup>-Gの加圧時に比べて8倍の時間が必要であった。しかも、得られた耐炭化繊維の単糸強度は2.9g/dと低強度であった。

さらに実施例1と同様にして炭化したところ、得られた炭素繊維の樹脂含浸ストランド物性も強

度、濃度が20質量%のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を作製した。この溶液を焼結金属フィルターを用いてろ過した後、温度30℃に調整し、孔径0.12mmφ、ホール数3000の結晶口金を通して一旦空気中に吐出して約5mmの空間をならせた後、温度2℃、濃度30%のDMSO水溶液中で凝固させた。凝固糸条を水洗後、4段の延伸浴で4倍に延伸しシリコン系溶剤を付与した後、130～160℃に加熱されたローラー表面に接触させて乾燥硬化し、さらに4.0kg/cm<sup>2</sup>の加圧スチーム中で3倍に延伸して単糸強度0.7d、トルクデニール2100Dの繊維束を得た。得られたアクリル繊維の $\Delta L$ は18であった。

得られた繊維束を10kg/cm<sup>2</sup>-Gに加圧された240～260℃の空気中で、延伸比1.0で連続的に加熱し、密度が1.35g/cm<sup>3</sup>の耐炭化繊維に転換した。所要耐炭化時間は10分であった。得られた耐炭化繊維の単糸強度は3.8g/dと高く、高強度が要求される用途に最適であっ

特開平3-76822(4)

度  $595 \text{ kg/cm}^2$ 、弾性率  $27 \text{ t/cm}^2$  と実施例 1 に比べて低特性であった。

#### 実施例 2～4

実施例 1 において、 $240 \sim 260^\circ\text{C}$  の空気中での耐炭化圧力を表 1 のように変え、延伸比 1.0 で加熱し、密度が  $1.35 \text{ g/cm}^3$  の耐炭化繊維に転換した。得られた耐炭化繊維の特性を表 1 に示す。

さらに得られた耐炭化繊維を実施例 1 と同じ条件で炭化して炭素繊維とした。得られた炭素繊維の特性を表 1 に示す。

(以下空白)

表 1

	耐炭化処理		耐炭化繊維		炭素繊維特性	
	圧力 $\text{kg/cm}^2$	所要時間 分	炭素収率 $\text{g/d}$	密度 $\text{kg/cm}^3$	弾性率 $\text{t/cm}^2$	延伸率 $\%$
実施例 2	0.5	30	3.5	6.25	28	28
実施例 3	2	20	3.7	6.30	29	29
実施例 4	3.0	5	3.9	6.50	30	30

#### (発明の効果)

本発明方法により、機械的性質の高いアクリル系耐炭化繊維を生産性良く製造することが可能となり、高強度耐熱性繊維を低コストで生産できる。

特に耐炭化の所要時間を従来の約  $1/2$  から  $1/20$  程度にまで短縮することが可能になる。しかも得られた耐炭化繊維を引き続き炭化することによって機械的性質に優れたアクリル系炭素繊維が得られるといった顕著な効果がある。

特許出願人

東レ株式会社